

**PAT-NO:** JP408036200A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 08036200 A  
**TITLE:** POLYMER MATERIAL FOR NONLINEAR OPTICS

**PUBN-DATE:** February 6, 1996

**INVENTOR-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
-------------	----------------

ARAMAKI, SHINJI

OKAMOTO, YUKO

TANIGUCHI, YASUYUKI

MURAYAMA, TETSUO

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
-------------	----------------

MITSUBISHI CHEM CORP N/A

**APPL-NO:** JP06172657

**APPL-DATE:** July 25, 1994

**INT-CL** G02F001/35 , C07D409/10 , C08F012/14 , C08F034/00 , C08F246/00 ,  
**(IPC):** C08G018/38 , C08G018/65 , C08G061/02 , C08G063/685 ,  
C08G064/00 , C08G069/00 , C08G073/10 , C08L101/12 , C09K009/02

**ABSTRACT:**

**PURPOSE:** To produce an element having high nonlinear susceptibility and high performance by incorporating one or more kinds of specified structures into at least one repeating unit.

CONSTITUTION: At least one repeating unit contains one or more kinds of structures expressed by formula I. In the formula I, Q is expressed by formula II or NC-N, Z is an aromatic hydrocarbon ring or aromatic heterocycle which may have substituents. As for the production of the polymer material for a nonlinear optical material containing a component containing a naphthoquinone methide dye above described, several methods are used. For example, the **polymer** material is produced by polymn. of monomers **bonded with the naphthoquinone** methide dye. As for the polymn. reaction, addition polymn. and polymn. condensation reaction are used. Diols, diamines, dicarboxylic acid, dicarboxylic acid esters, dicarboxylic acid chloride, dicarboxylic acid anhydride, diisocyanate and the like are used as the monomers for polymn. condensation.

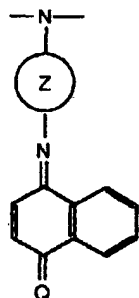
COPYRIGHT: (C)1996,JPO

1

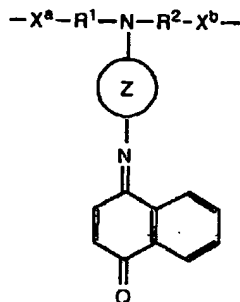
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一つの繰返し単位の中に、下記一般式（I）で示される構造を一種又は二種以上含むことを特徴とする非線形光学用高分子材料。

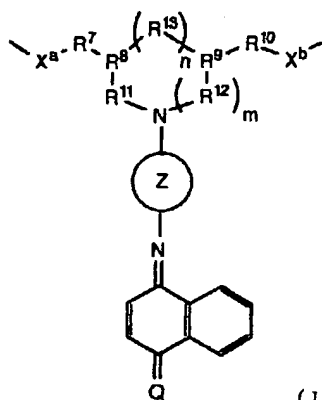
【化1】



(I)



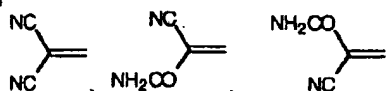
(II)



(IV)

（式中、 $R^1 \sim R^{13}$ は、それぞれ直鎖又は分岐した炭化水素基を表し、 $m$ 及び $n$ は0又は1である。 $X^a$ 及び $X^b$ は、 $-O-$ 、 $-NH-$ 又は $-(C=O)-$ を表し、同じでも異っていてもよい。 $Z$ は置換されていてもよい芳香族炭化水素環又は芳香族複素環を表し、 $Q$ は

【化4】

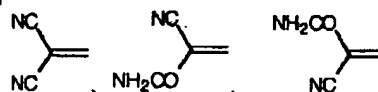


※50

2

\*（式中、 $Q$ は

【化2】

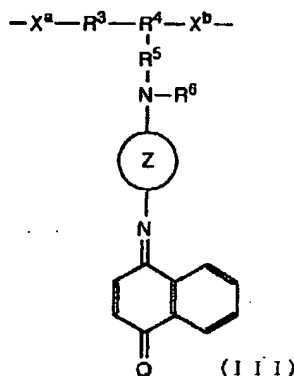


又は $NC-N=$ を表し、 $Z$ は置換されていてもよい芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環を表す。）

【請求項2】 少なくとも一つの繰返し単位の中に下記一般式（III）、（III'）又は（IV）で示される構造を含む請求項1に記載の非線形光学用高分子材料。

【化3】

\*

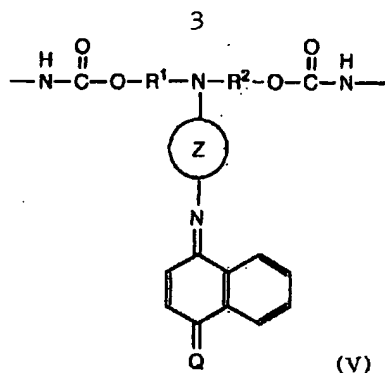


(III)

※又は $NC-N=$ を表す。）

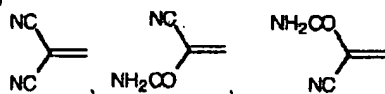
【請求項3】 少なくとも一つの繰返し単位の中に下記一般式（V）で示される構造を含む請求項1に記載の非線形光学用高分子材料。

【化5】



(式中、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は、それぞれ直鎖又は分岐した炭化水素基を表し、Zは置換されていてもよい芳香族炭化水素環又は芳香族複素環を表し、Qは

【化6】



又は NC-N= を表す。)

$$P = P_0 + \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E E + \chi^{(3)} E E E + \dots \quad \dots (1)$$

この  $\chi^{(2)}$  は二次の、 $\chi^{(3)}$  は三次の非線形感受率と呼ばれ、これらの関係する現象は、例えば、Y. R. Shen 著 "Principles of Nonlinear Optics" に記述されている。

【0004】現在、非線形光学材料として実際に用いられているのは、KDP (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)、LiNbO<sub>3</sub> (ニオブ酸リチウム)、KTP (KTiOPO<sub>4</sub>) 等の酸化物単結晶や、GaAs 等の半導体材料が主である。近年、 $\pi$  電子共役系の有機化合物が、この非線形光学材料として注目を集めている。これは、その非線形感受率が無機系材料と比較して非常に大きいことや、それが電子分極に由来することから、全光デバイスに応用された場合、ピコ秒以下の超高速の応答性が期待されることによる。また、誘電率の小さいことや、ニオブ酸リチウム等と比較して光損傷に強いこと、高分子材料においては製造法が単結晶成長に比較して容易なこと、多様な※

$$p = \mu + \alpha E + \beta E E + \gamma E E E + \dots$$

ここで  $\alpha$  は分子分極率、 $\beta$ 、 $\gamma$  はそれぞれ二次、三次の分子超分極率と呼ばれており、分子集合体の非線形感受率はこれら  $\beta$ 、 $\gamma$  に由来する。二次の非線形光学材料としては、分子内に電子供与性の基と電子吸引性の基を含み、それらが  $\pi$  電子共役系で連結されている分子内電荷移動性のものが、二次の分子超分極率  $\beta$  が大きくなることが示されており、これまでに知られている大きな  $\chi^{(2)}$  を示す有機化合物は、メチルニトロアニリン (MNA) に代表されるように、ほとんどがこのタイプの分子である。

【0007】しかし、二次の非線形光学材料には、その構造が巨視的に反転対称性を有しないという制限が存在する。即ち、 $\chi^{(2)}$  が3階のテンソルであるために、 $\beta \star 50$

#### \*【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は非線形光学用高分子材料に係り、特に大きな非線形光学効果を発現する材料を提供する高分子材料であって、電気光学変調素子や波長変換素子等に用いる光の制御素子として有効な非線形光学用高分子材料に関する。

【0002】

【従来の技術】非線形光学材料は、光の波長変換、屈折率の変化による光の変調、スイッチング等、光、特にレーザー光の変換や制御に広く利用されている。これは外部より加えられる電磁場による物質の非線形な分極により引き起こされる現象として理解されている。ここで、外部より加えられる電場 (光又は静電場) を E、それにより誘起される物質の分極を P として、P を E により展開すると、下記 (1) 式の如く表せる。

【0003】

【数1】

※分子設計により種々の機能を付加できる可能性のあることも、有機化合物が非線形光学材料として期待されている理由として挙げられる。このような有機化合物の特長を利用すれば、半導体レーザー等の低パワーレーザー用の第二高調波発生等の波長変換素子や、低電圧駆動で高速応答性の電気光学変調素子を作製することが可能である。

【0005】有機化合物を非線形光学材料としてしようする場合、種々の形態のものが検討されてきた。有機化合物では、非線形感受率は分子の超分極率で議論される。分子に作用する電場を E とし、これにより誘起される分子の双極子モーメントを p とすると、下記 (2) 式で表せる。

【0006】

【数2】

$$\dots (2)$$

★が大きくても集合体が反転対称性を有する結晶構造をとったり、アモルファスである場合には、 $\chi^{(2)}$  は0になる。このため、 $\beta$  の大きな分子をいかにして極性構造に配向させるかが、材料探索の大きな課題となっている。

【0008】この有機系非線形光学材料において、結晶構造を利用することは最もよく行なわれることであり、粉末 SHG 法はこのような材料を簡便にスクリーニングする方法である。従来、分子が最適な配置をとった結晶を得るために、光学活性な基の導入、基底状態の双極子モーメントの小さい骨格、水素結合の利用等の分子設計のアイデアは幾つか提案された。

【0009】しかしながら、最終的には実際に結晶を得てみなければ、効果は明らかではない。また、有機化合

**US-PAT-NO:** 4594180  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** US 4594180 A  
**TITLE:** Process for producing electrically conductive high polymer of acetylene

---

**Brief Summary Text - BSTX (11):**

The present invention thus provides a process for producing an electrically conductive acetylene high **polymer**, which comprises doping an acetylene high **polymer** having a fibrous microcrystalline (fibril) structure with at least one electron acceptor compound selected from the group consisting of nitric acid, fuming nitric acid, sulfuric acid, fuming sulfuric acid, sulfur trioxide, superstrong acids, esters of the superstrong acids, aluminum tribromide, boron tribromide, boron trichloride, compounds of the following formulae (1), (2) and (3), and **substituted or unsubstituted naphthoquinones**. ##STR1## wherein R.sup.1 to R.sup.12 represent a hydrogen atom, a halogen atom, a cyano group or a nitro group provided that R.sup.1 to R.sup.4, and R.sup.9 to R.sup.12, respectively, are not hydrogen atoms at the same time, and W, X, Y and Z are identical or different and each represents a hydrogen atom, a halogen atom, a cyano group or an alkyl or alkoxide group having not more than 5 carbon atoms.